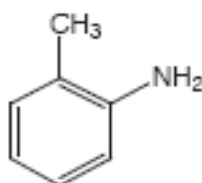


mgr inż. ANNA JEŻEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

2-Toliloamina

– metoda oznaczania

Numer CAS: 95-53-4



Słowa kluczowe: 2-toliloamina, o-toluidyna, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Key words: o-toluidine, determination method, workplace air, gas chromatographic analysis.

Metoda polega na adsorpcji par 2-toliloaminy na żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym, zmiany środowiska na zasadowe za pomocą wodnego roztworu NaOH, desorpcji toluenem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

Oznaczalność metody wynosi 0,3 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

2-Toliloamina jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym, nieprzyjemnym zapachu. Na skalę przemysłową jest otrzymywana w wyniku redukcji 2-nitrotoluenu.

2-Toliloamina jest stosowana do produkcji barwników, pigmentów i wybielaczy optycznych. Jest stosowana także w przemyśle farmaceutycznym do produkcji środków stosowanych do znieczulenia miejscowego, w przemyśle gumowym do produkcji przyspieszaczy wulkanizacji, w laboratoriach klinicznych do oznaczeń glukozy i hemoglobiny, a także do produkcji herbicydów oraz w syntezie organicznej.

Narażenie zawodowe na 2-toliloaminę dotyczy przede wszystkim osób zatrudnionych przy jej produkcji oraz przy produkcji barwników, pigmentów, przyspieszaczy wulkanizacji, leków i herbicydów. Narażeni na 2-toliloaminę są również pracownicy laboratoriów medycznych i chemicznych.

2-Toliloamina łatwo wchłania się przez skórę, a także przez układ oddechowy i przewód pokarmowy. Wywołuje zmiany we krwi, powstawanie methemoglobiny, co prowadzi do niedotlenienia tkanek oraz uszkodzenia krwinek czerwonych, wywołuje także zmiany w układzie moczowym.

Zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU nr 201, poz. 1674 wraz z załącznikiem wydanym dnia 14 października 2005 r.) 2-toliloamina jest sklasyfikowana jako substancja, którą rozpatruje się jako rakotwórczą dla człowieka (Rakotw. Kat. 2); może powodować raka (R45); substancja toksyczna (T), działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połyknięciu (R23/25); substancja drażniąca (Xi), działa drażniąco na oczy (R36). Jest substancją niebezpieczną dla środowiska (N); działa bardzo toksycznie na organizmy wodne (R50).

Zgodnie z rozporządzeniem ministra pracy i polityki społecznej z dnia 30 sierpnia 2007 r. (DzU nr 161, poz. 1142) zmieniającym rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (DzU 217, poz. 1833) wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) 2-toliloaminy wynosi 3 mg/m^3 .

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości 2-toliloaminy w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie 2-toliloaminy, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,3 \text{ mg/m}^3$.

2. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji par 2-toliloaminy na żywicy XAD-7 pokrytej kwasem fosforowym, zmiany środowiska na zasadowe za pomocą wodnego roztworu NaOH, desorpcji toluenem i analizie chromatograficznej otrzymanego roztworu.

3. Wytyczne ogólne

3.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a., o ile nie zaznaczono inaczej.

3.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

3.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym, a zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się utylizacją.

4. Odczynniki, roztwory i materiały

4.1. 2-Toliloamina

Stosować 2-toliloaminę wg punktu 3.1.

4.2. Toluen

Stosować toluen wg punktu 3.1.

4.3. Roztwór wodorotlenku sodu

Stosować wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 5,4 mg/ml wg punktu 3.1.

4.4. Woda

Stosować wodę o czystości do HPLC.

4.5. Roztwór wzorcowy podstawowy 2-toliloaminy

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 100 ml dodać 54 mg 2-toliloaminy wg punktu 4.1., kolbę zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie 2-toliloaminy w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,54 mg/ml.

4.6. Roztwory wzorcowe robocze 2-toliloaminy

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 5 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 0,125; 0,25; 0,5; 1 i 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 4.5., uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i wymieszać. Zawartość 2-toliloaminy w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosi w mikrogramach odpowiednio: 10,8; 13,5; 27; 54; 108 i 216.

4.7. Roztwór do wyznaczania współczynnika desorpcji

Do zważonej kolby pomiarowej o pojemności 5 ml dodać 108 mg 2-toliloaminy wg punktu 4.1., następnie kolbę zważyć, uzupełnić do kreski rozpuszczalnikiem wg punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie związku w tak przygotowanym roztworze wynosi 21,6 mg/ml.

Roztwory przygotowane wg punktów: 4.5., 4.6. i 4.7. przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 14 dni.

4.8. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować hel jako gaz nośny, wodór i powietrze do detektora o czystości wg instrukcji do chromatografu.

5. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

5.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektronicznym integratorem.

5.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział 2-toliloaminy od toluenu, aniliny, 3-toliloaminy, 2-nitrotoluenu i innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną z usieciowanym poli(5% difenylo-95% dimetylosiloksanem) o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 μm .

5.3. Mikrostrzykawki do cieczy

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności od 5 do 2500 μl .

5.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawory, umożliwiające pobieranie roztworu bez otwierania naczynek.

5.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 6.

5.6. Rurki pochłaniające

Stosować rurki szklane (gotowe, dostępne w handlu ORBO-655) wypełnione dwiema warstwami żywicy XAD-7 z naniesionym kwasem fosforowym w ilości 10% (80 i 40 mg; rozdzielone i ograniczone włóknem szklanym). Każdą używaną partię rurek należy zbadać zgodnie z zasadami podanymi w punkcie 10., ustalając współczynnik desorpcji dla 2-toliloaminy.

6. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobrać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą przepuścić 36 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 12 l/h. Przechowywane w chłodziarce pobrane próbki zachowują trwałość przez co najmniej siedem dni.

7. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdzielanie 2-toliloaminy od: toluenu, aniliny, 3-toliloaminy i 2-nitrotoluenu oraz innych substancji występujących w badanym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny chromatograficznej o parametrach wg punktu 5.2. optymalne warunki wykonania oznaczania są następujące:

– temperatura kolumny	90 °C
– temperatura dozownika	250 °C
– temperatura detektora	250 °C
– strumień objętości helu przez kolumnę	1,5 ml/min
– strumień objętości wodoru	35 ml/min
– strumień objętości powietrza	350 ml/min
– dzielnik próbki	10 :1.

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wstrzyknąć mikrostrzykawką o pojemności 10 µl wg punktu 5.3. po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 4.6. Przed pobraniem próbki do wstrzyknięcia, mikrostrzykawkę należy wielokrotnie przepłukać odmierzanym roztworem.

Wykonać dwukrotnie pomiar z każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnię pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość 2-toliloaminy w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

9. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie każdą warstwę żywicy z rurki pochłaniającej do naczynek wg punktu 5.4. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 5.3. po 0,5 ml roztworu wg punktu 4.3., wstrząsać zawartość naczynek przez około 10 s, a następnie dodać 1 ml toluenu wg punktu 4.2. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić na 30 min, wstrząsając intensywnie co pewien czas ich zawartością. Pobrać po 1 µl warstwy toluenowej z każdej warstwy sorbenta i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 7. Z każdego roztworu należy wykonać pomiar dwukrotnie. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików 2-toliloaminy wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

W taki sam sposób wykonać oznaczanie 2-toliloaminy w roztworze znad krótszej warstwy sorbenta. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie sorbenta nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

10. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

W pięciu naczynkach wg punktu 5.4. umieścić sorbent wg punktu 5.6. w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej, tj. po 80 mg. Następnie dodać po 5 µl roztworu do desorpcji wg punktu 4.7. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko sorbent. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić do następnego dnia. Następnie dodać mikrostrzykawką wg punktu 5.3. po 0,5 ml roztworu wg punktu 4.3. i wstrząsać zawartość przez około 10 s, a następnie dodać 1 ml toluenu wg punktu 4.2. Naczynka ponownie zamknąć i przeprowadzić desorpcję w ciągu 30 min, wstrząsając intensywnie ich zawartością co pewien czas. Jednocześnie wykonać oznaczanie badanej substancji w co najmniej trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie 5 µl roztworu do desorpcji wg punktu 4.7. do 0,5 ml wody wg punktu 4.4. i 1 ml rozpuszczalnika wg punktu 4.2. Oznaczanie badanej substancji wykonać zgodnie z zasadami podanymi w punkcie 9.

Współczynnik desorpcji dla 2-toliloaminy (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p},$$

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku 2-toliloaminy na chromatogramach roztworów po desorpcji
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji 2-toliloaminy na chromatogramach roztworu kontrolnego
- P_p – średnia powierzchnia piku 2-toliloaminy na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla 2-toliloaminy (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii sorbenta.

11. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie 2-toliloaminy (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(c_1 + c_2)}{V \cdot d},$$

w którym:

- c_1 – stężenie 2-toliloaminy w roztworze znad dłuższej warstwy żywicy odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr

- c_2 – stężenie 2-toliloaminy w roztworze nad krótszej warstwy żywicy odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr
- V – objętość przepuszczonego powietrza przez rurkę pochłaniającą, w litrach
- \bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji wyznaczonego zgodnie z punktem 10.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy Hewlett-Packard model HP 6890 z systemem komputerowym Hewlett-Packard i programem ChemiStation, detektorem płomieniowo-jonizacyjnym oraz kolumną kapilarną Rtx-5MS o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym poli(5% difenyl-95% dimetylosiloksanem) i o grubości filmu 0,25 μm .

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań, uzyskano następujące dane walidacyjne:

- zakres pomiarowy: 10,8 ÷ 216 $\mu\text{g/ml}$ (0,3 ÷ 6 mg/m^3 dla próbki powietrza 36 l)
- granica wykrywalności, x_{gw} : 0,74 $\mu\text{g/ml}$
- granica oznaczania ilościowego, x_{ozn} : 2,47 $\mu\text{g/ml}$
- współczynnik korelacji, R : 1
- całkowita precyzja badania, V_c : 5,22%
- niepewność całkowita metody: 12,54%.

ANNA JEŻEWSKA

***o*-Toluidine – determination method**

A b s t r a c t

The method is based on the adsorption of *o*-toluidine vapours on ORBO™ 655 and desorption with 1 ml of toluene. The obtained solution is analyzed by gas chromatographic (GC-FID).

The determination limit of the method is 0.3 mg/m^3 .